

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

48 C 390

(54) PRODUCTION OF Al-Ni ALLOY STEEL MATERIAL

(11) 4-168262 (A) (43) 16.6.1992 (19) JP  
(21) Appl. No. 2-293982 (22) 31.10.1990  
(71) NISSHIN STEEL CO LTD (72) SETSUKO TAKAHASHI(1)  
(51) Int. Cl<sup>5</sup>. C23C10/28, C23C28/02, C25D5/26, C25D5/50

**PURPOSE:** To improve the corrosion resistance of a steel material to hot corrosive substances such as molten alkali salt by successively laminating an Ni coating layer and an AD coating layer on the surface of the steel material, subjecting this steel material to thermal diffusion treatment and forming alloy layers including a surface layer having a higher Ni content.

**CONSTITUTION:** An Ni coating layer as an underlayer and an Al coating layer as a surface layer are successively laminated on the surface of a steel material and this double-ply coated steel material is subjected to thermal diffusion treatment to carry out alloying. By this alloying, an alloy layer consisting of Al, Ni and the components of the steel is formed as the underlayer and an Al-Ni alloy layer having a higher Ni content than the underlayer and consisting of 37-65 atomic % Al and 25-63 atomic % Ni is formed as the surface layer.

(54) BORON NITRIDE COATED LAMINATED MATERIAL

(11) 4-168263 (A) (43) 16.6.1992 (19) JP  
(21) Appl. No. 2-296813 (22) 31.10.1990  
(71) KOBE STEEL LTD (72) TSUTOMU IKEDA  
(51) Int. Cl<sup>5</sup>. C23C14/06, C23C14/32

**PURPOSE:** To enhance adhesive strength to the base material and to improve toughness by forming a metal film of a group IVa, Va or VIa element as the 1st layer, a boron film as the 2nd layer and a cubic boron nitride film as the outermost layer.

**CONSTITUTION:** A metal film of a group IVa, Va or VIa element is formed as the 1st layer on the surface of a base material. A boron film and/or a boron-rich amorphous boron nitride film having  $\geq 1.5$  atomic ratio of B to N is formed as the 2nd layer on the 1st layer. A cubic boron nitride film is then formed as the outermost layer on the 2nd layer. The activated boron of the 2nd layer reacts with the metal (e.g. Ti) of the 1st layer to form a high strength Ti-B compd. between the 1st and the 2nd layers.

○ (54) METHOD FOR CONTROLLING ELASTIC LIMIT OF METALLIC MATERIAL AND SPRING MATERIAL PRODUCED BY THE METHOD

(11) 4-168264 (A) (43) 16.6.1992 (19) JP  
(21) Appl. No. 2-296973 (22) 1.11.1990  
(71) SHINKUU YAKIN K.K. (72) AKIRA OBA(1)  
(51) Int. Cl<sup>5</sup>. C23C14/06, C23C16/32, C23C16/34, C23C16/38

**PURPOSE:** To increase the elastic limit of a spring material without deteriorating the toughness, durability, etc., by coating the surface of a metallic base material with a hard film.

**CONSTITUTION:** The surface of a substrate of a metal such as Cu, Ti, Al, Fe, Ni or Co or an alloy of such metals is coated with a hard film of the nitride, carbide or boride of Si, B, Co, Cr, Nb, etc., by CVD, sputtering or ion plating.

## ⑫ 公開特許公報(A)

平4-168264

⑮ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)6月16日

C 23 C 14/06  
16/32  
16/34  
16/38

9046-4K  
8722-4K  
8722-4K  
8722-4K

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全4頁)

⑭ 発明の名称 金属材料の弾性限度制御方法およびこの方法によつて製造されたバネ材

⑰ 特 願 平2-296973

⑱ 出 願 平2(1990)11月1日

⑲ 発 明 者 大 場 彰 熊本県熊本市水前寺4丁目31-13-604  
⑲ 発 明 者 大 石 政 治 千葉県習志野市秋津2-2-9-402  
⑲ 出 願 人 真空冶金株式会社 千葉県山武郡山武町横田516番地  
⑲ 代 理 人 弁理士 北村 欣一 外3名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

金属材料の弾性限度制御方法および  
この方法によつて製造されたバネ材

## 2. 特許請求の範囲

- (1) 金属基体の表面に、該基体の材料より硬度の高い硬質膜をコーティングすることにより、金属材料の弾性限度を制御することを特徴とする金属材料の弾性限度制御方法。
- (2) 前記コーティングが、CVD、スパッタ、イオンプレーティングのいずれかにより行われることを特徴とする請求項第1項記載の金属材料の弾性限度制御方法。
- (3) 金属基体、およびこの基体の表面上に形成された該基体の材料より硬度の高い材料からなるコーティング膜を備えていることを特徴とするバネ材。
- (4) 前記基体の材料が、Cu、Ti、Al、Fe、Ni、Co、Zr、Mo、W、Ta、Nbおよびこれらの合金の何れかであり、前記コーティング

膜の材料が、Si、B、Co、Cr、Nb、Ni、Mo、Ti、Zr、Ta、V、W等の窒化物、炭化物、ホウ化物の何れかであることを特徴とする請求項第3項記載のバネ材。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、金属材料の弾性限度制御方法およびこの方法によつて製造されたバネ材に関するものである。

(従来の技術)

金属材料の弾性限度制御方法、特に増大方法の代表的なものとして、焼き入れ等の熱処理による弾性限度の増大方法、冷間加工等の処理により加工硬化させることによる弾性限度の増大方法、および引っ張り応力のかかる部位に、予め圧縮応力を付与することによる弾性限界の増大方法等が知られている。

また、銅、アルミニウム、チタン等の金属は鉄系の金属と異なり、熱処理および冷間加工等の処理による弾性限度の増大はむずかしかった。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、上記の金属材料の弾性限度増大方法においては、熱処理による場合は、焼き入れにより靱性が低下するので、靱性が必要なバネ材等として用いる場合には、焼き入れ後、靱性向上のため、焼き戻しを行わなければならない、また、加工硬化の場合には、硬化が過ぎると、靱性が低下するので、所定の限度でしか硬化処理を行うことができず、バネ定数の制御が困難であった。更にまた、圧縮応力の予付与による場合には、一般にショットピーニングによって行われているので、材料の表面に微細な傷等の欠陥が生じて、耐久性が低下する等の問題をそれぞれ有している。また、熱的にも上記の処理は弱く、高温化では、熱処理による硬化および残留応力による硬化もそれぞれなくなり、ただの金属になってしまう問題もあった。

そこで、本発明は、靱性等の他の特性を損ねることなく、弾性限度を増大させることのできる金属材料の弾性限度制御方法を提供することを目的

B, Co, Cr, Nb, Ni, Mo, Ti, Zr, Ta, V, W等の窒化物、炭化物、ホウ化物の何れかをを用いることができる。

(作 用)

本発明の金属材料の弾性限度制御方法によれば、金属基体の表面上に、該基体の材料より硬度の高いコーティング膜を単に形成することにより弾性限度を増大するようにしているので、従来方法による場合のように、金属基体の靱性等の他の特性を損ねることがない。また、従来バネ材として使用不可能であった材質および極薄の形状のものをバネ材として用いることができるようになる。

更に、基体の一部に上記コーティング膜を部分的に施せば、一つの基体において、弾性限度の異なる部位を形成することができる。

更にまた、本発明の方法を用いれば、バネ材として特に必要な弾性限度および靱性の大きいバネ材を得ることができる。

(実施例)

以下、添付図面を参照しつつ、本発明の好まし

とするものである。

本発明の他の目的は、弾性限度および靱性の両者が高く、しかも耐久性に優れたバネ材を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明による金属材料の弾性限度制御方法は、金属基体の表面に、該基体の材料より硬度の高い硬質膜をコーティングすることにより、金属材料の弾性限度を制御することの特徴とするものである。

上記コーティングの方法としては、CVD、スパッタ、イオンブレーティングが挙げられる。

また、本発明によるバネ材は、金属基体、およびこの基体の表面上に形成された該基体の材料より硬度の高いコーティング膜を備えていることを特徴とするものである。

上記基体の材料としては、例えば、Cu, Ti, Al, Fe, Ni, Co, Zr, Mo, W, Ta, Nbおよびこれらの合金の何れかをを用いることができ、上記コーティング膜の材料としては、Si,

い実施例による金属材料の弾性限度制御方法およびバネ材について説明する。

第1図は、本発明の金属材料の弾性限度制御方法を実施するためのイオンブレーティング装置の一例を示す概略図である。なお、この実施例においては、Tiの金属基体上にTiNのコーティング膜を形成することにより、弾性限度を増大する方法について説明する。

第1図において、符号1はイオンブレーティング装置を示し、このイオンブレーティング装置1は、真空槽2を備え、この真空槽2は、開閉弁3が配された真空排気系4が接続されている。上記真空槽2の内部には、その上方部分に、金属基体Mを吊り下げた状態で支持する支持板5が、その底部の金属基体Mと対向する位置に、蒸発物質としてTi(チタン)の入った水冷銅製ハース6がそれぞれ設けられており、このTiを蒸発させるため、中空陰極型電子銃7が設置されている。また、上記真空槽2には、反応ガスである窒素ガスのための反応ガス供給系8が接続されている。

以上のイオンプレーティング装置1を用いて、Tiの金属基体上にTiNのコーティング膜を形成する本方法について以下説明する。

まず、支持板5に板状の金属基体M(厚さ0.2mm)を吊り下げた状態で支持させ、この状態で、真空槽2の内部を真空排気系4を用いて真空引きし $5 \times 10^{-3}$  Torrとした。次いで、中空陰極型電子銃7にアルゴンガスを流しながら( $5 \times 10^{-4}$  Torrとなる)、水冷銅製ハース6と電子銃7との間に直流電源RFスタータ(DC・RF)により電圧をかけ、中空熱陰極放電を起こしてチタンを蒸発させ、これと同時に支持板5にバイアス電圧を-50Vをかけた。これにより、金属基体Mの表面に、第2図に密着層10として示したチタン(Ti)被膜が形成された。次いで、真空槽2内に、反応ガス供給系8から窒素ガスを導入し、内部の真空度が $5 \times 10^{-3}$  Torrとなるように調整すると、金属基体M上には、更に硬質層すなわち硬度の高いコーティング膜11である窒化チタン(TiN)被膜が形成された。この被

なることがなかった。

従って、本実施例により、良好な特性を備えたバネ材が得られた。

以上と同様にして、Cuの金属基体M上にTiNでコーティング層11を形成して試料12を作製し、この試料12から実験用試料12aを切り出して撓み量を測定したところ、5mmであった。Cuの金属基体M自体の撓み量を測定したところ、2mmであり、コーティング層11により、弾性限度が2.5倍となったことが分かる。

これにより、導電性の良いバネ材が得られた。

また、上記と同様にして、ステンレスの金属基体M上にTiの密着層とTiNのコーティング層11を形成して試料12を作製し、この試料12から実験用試料12aを切り出して撓み量を測定したところ、20mmであった。ステンレスの金属基体M自体の撓み量を測定したところ、6mmであり、コーティング層11により、弾性限度が3倍強となったことが分かる。

従って、本実施例により、特に良好な特性を備

膜をX線回折によって調べたところ、この被膜は、主として窒化チタン(TiN)からなり、その他にチタン(Ti)も含まれていた。以上の方法によって得られた密着層10のTi被膜の厚さはコンマ数 $\mu\text{m}$ 、TiNを主とするコーティング膜11の厚さは約2 $\mu\text{m}$ であった。上記工程中の成膜速度は0.1~0.3 $\mu\text{m}/\text{min}$ であった。また、得られた試料12のコーティング膜11の上からマイクロビッカース硬度計で硬度を測定したところ、約HV1400であった。

また、上記試料12から幅10mm、長さ70mmの実験用試料12aを切り出し、第3図に示したように、この実験用試料12aを、その一端(20mm長さ)で固定支持し、他端すなわち自由端に力を加えて、弾性限度を示す撓み量Fを測定したところ、10mmであった。同様にして、金属基体Mの弾性限度を示す撓み量を測定したところ、3mmであった。したがって、本実施例によれば、弾性限度が3倍強増大したことが分かる。また、この試料12は、-40℃においても脆く

えたバネ材が得られた。

更に、上記と同様にして、Ti-6Al-4Vの金属基体M上にTiNでコーティング層11を形成して試料12を作製し、この試料12から実験用試料12aを切り出して撓み量を測定したところ、22mmであった。Ti-6Al-4Vの金属基体M自体の撓み量を測定したところ、4mmであり、コーティング層11により、弾性限度が5.5倍となったことが分かる。

従って、本実施例により、特に良好な特性を備えたバネ材が得られた。

上記Ti金属基体M上にTiNコーティング層11を形成したバネ材は、耐寒性に優れたものであったが、耐熱性合金の金属基体Mの表面にTiCのコーティング層11を形成すれば、耐熱性に優れたバネ材を得ることができる。

また、1枚のステンレスバネに、コーティング層を一部形成することにより、1枚のバネの中でバネ定数の異なるバネを作製することができる。更に、コーティング層の材質および厚みを適宜選

択することにより、バネ材のバネ定数を容易にコントロールすることができる。

(発明の効果)

以上本発明によれば、靱性、耐久性等の他の特性を損ねることなく、金属材料、特にバネ材の弾性限度を増大させることができる。また、バネ材の弾性限度を容易にコントロールすることができるとともに、複雑な形状のバネも製造することができるようになり、バネの設計が極めて容易になるとともに、その自由度が拡大する。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の一実施例による金属材料の弾性限度制御方法に使用されるイオンブレーティング装置の概略図、

第2図は、形成された試料すなわちバネ材の断面図、

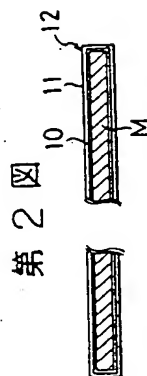
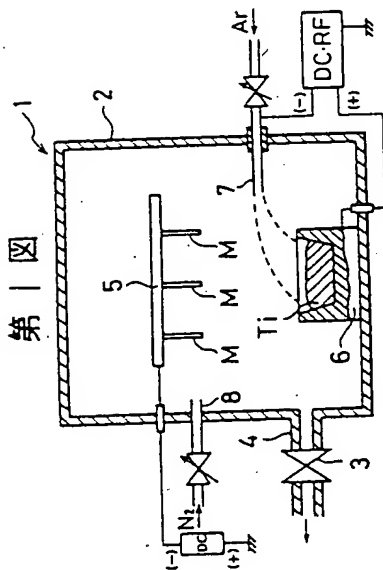
第3図は、弾性限度を示す撓み量の測定方法の一例を示す図である。

M ..... 金属基体

10 ..... 密着膜

11 ..... コーティング層  
12 ..... 試料 (バネ材)

特許出願人 真空冶金株式会社  
代理人 北 村 欣 一  
外 3 名



第3図

